

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187908

(P2002-187908A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 F 4/612		C 0 8 F 4/612	4 J 0 1 5
4/52		4/52	4 J 0 2 8
36/04		36/04	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-384771(P2000-384771)

(22) 出願日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72) 発明者 伊東 和哉

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン重合触媒及び共役ジエン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高重合活性を有し、高いシス-1, 4結合含有量の、加工し易い適度な分子量を有する共役ジエン系重合体の製造が可能な重合触媒および上記の特性を有する共役ジエン系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (1) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体 (A)、例えば、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム等と、周期律表第1~3族元素および第11~13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素の有機金属化合物 (B)、例えば、トリイソブチルアルミニウムとを混合し、(2) 上記混合物とアルミノキサン (C-1) および/または有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) とを混合してなる共役ジエン重合触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体 (A) と周期律表第 1～3 族元素および第 11～13 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の有機金属化合物 (B) とを混合し、(2) 得られた混合物とアルミノキサン (C-1) および/または有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) とを混合してなることを特徴とする共役ジエン重合触媒。

【請求項 2】 (1) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体 (A) と周期律表第 1～3 族元素および第 11～13 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の有機金属化合物 (B) とを混合し、(2) 得られた混合物とアルミノキサン (C-1) および/または有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) とを混合することを特徴とする共役ジエン重合触媒の調製方法。

【請求項 3】 共役ジエンを重合するに際し、請求項 1 に記載の重合触媒を使用することを特徴とする共役ジエン系重合体の重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な共役ジエン用重合触媒およびそれを用いる共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】 従来から 1, 3-ブタジエンを重合して高シスー 1, 4-ポリブタジエンを得る重合触媒が種々提案され、コバルトやニッケル系のチーグラ (Ziegler) 型触媒を用いて高シスー 1, 4-ポリブタジエンが製造されている。また、近年、分子量分布が広く、かつ分布を広範囲に変えることができるプラセオジウムやネオジウムなどの希土類金属化合物を触媒とする高シスー 1, 4-ポリブタジエンも製造されている。

【0003】 さらに、最近では、希土類金属化合物のメタロセン型錯体とアルミノキサンとからなる共役ジエン重合触媒が提案されている。例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する二価サマリウム化合物とモディフィアードメチルアルミノキサンとからなる触媒で 1, 3-ブタジエンを重合し、シスー 1, 4 結合含有量が 98.8 モル%、数平均分子量が約 40 万のポリブタジエンが得られている (日本化学会第 76 春季年会講演予稿集、2H105、1999 年、横浜)。

【0004】 しかしながら、この重合触媒で得られる高シスー 1, 4-ポリブタジエンは、従来の高シスー 1, 4-ポリブタジエンに比して分子量が大きく、加工し難いものであった。高いシスー 1, 4 結合含有率を維持したまま、加工し易い分子量範囲のポリブタジエンを得るためには、使用する重合触媒の量を増やす必要があり、重合触媒の増量により得られたポリブタジエン中には多量の触媒残渣が残存するという問題があった。また、比較的高価なアルミノキサンを多量に使用することから、従来の重合触媒に比べて経済的に不利となる問題もあつ

た。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、高重合活性を有し、高いシスー 1, 4 結合含有量の、加工し易い適度な分子量を有する共役ジエン系重合体の製造が可能な希土類金属化合物のメタロセン型錯体とアルミノキサンを含む重合触媒を提供することにある、他の目的は上記の特性を有する共役ジエン系重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、上記重合触媒にさらに他の成分を加え、これらの触媒成分を特定な順序で混合して調製した重合触媒は、重合活性に優れ、少ない使用量で加工し易い分子量を有する共役ジエン系重合体を生成することを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明によれば、

(1) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体 (A) と周期律表第 1～3 族元素および第 11～13 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の有機金属化合物 (B) とを混合し、(2) 得られた混合物とアルミノキサン (C-1) および/または有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) とを混合してなることを特徴とする共役ジエン重合触媒及びこの重合触媒を使用することを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法が提供される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 次に発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明の共役ジエン重合触媒は、希土類金属化合物のメタロセン型錯体 (A)、周期律表第 1 族 (旧 I A 族)～第 3 族 (旧 III A 族) 元素および第 11 族 (旧 I B 族)～第 13 族 (旧 III B 族) 元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の有機金属化合物 (B)、およびアルミノキサン (C-1) および/または有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) とからなるが、触媒調製時の上記成分の添加順序に特徴がある。まず、本発明で使用する重合触媒の各成分について説明する。

【0009】 希土類金属化合物のメタロセン型錯体

(A) としては、例えば、下記の一般式 (1) または

(2) で表される 2 価または 3 価の希土類金属化合物が挙げられる。



上記式中の、M は希土類金属を、R はシクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基、および置換基を有するこれらの基を、X は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、または炭素数が 1～20 の炭化水素基などを、L はルイス

塩基性化合物を、Qは周期律表第3族(旧III A族)、または第13族(旧III B族)の元素を、aは1~3の整数、bは0~2の整数、cは0~2の整数をそれぞれ示し、aが2の場合、2個のRは同一でも異なってもよく、同様にbまたはcが2の場合、2個のXまたはLは同一でも異なってもよい。

【0010】Mの希土類金属としては、周期律表中の原子番号が57~71の元素を用いることができる。具体的には、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどが挙げられる。

【0011】Rのシクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基が置換基を有する場合、置換基の種類、個数および置換位置は特に限定されない。置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数が1~10程度のアシル基、フェニル基、ベンジル基、トリメチルシリル基などの炭化水素基置換シリル基などが挙げられる。また、RはXの一部と互いにジメチルシリレン基( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ )、メチレン基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基などの架橋基で結合されていてもよい。また、R同士が互いに上記の架橋基で結合されていてもよい。

【0012】置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ビニルシクロペンタジエニル基、2-メトキシエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、1, 2または1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。置換インデニル基としては、例えば、1, 2, 3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。Rとしてはペンタメチルシクロペンタジエニル基が好ましい。

【0013】Xのアシル基およびチオアシル基

としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの脂肪族アシル基およびこれらの対応のチオアシル基；フェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェノキシ基、2, 6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基などの芳香族アシル基及びこれらの対応の芳香族チオアシル基などが挙げられる。特に好ましいのは2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基および2, 4, 6-トリイソプロピルチオフェノキシ基である。

【0014】Xのアミノ基としては、例えば、アミノ基；ジメチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などの低級アシル基置換アミノ基；フェニルアミノ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアミノ基、2, 6-ジイソプロピルフェニルアミノ基、2, 6-ジネオペンチルフェニルアミノ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミノ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミノ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミノ基、2, 4, 6-tert-ブチルフェニルアミノ基などのアリール基置換アミノ基などが挙げられる。特に好ましいものは2, 4, 6-tert-ブチルフェニルアミノ基である。

【0015】Xのハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素またはヨ素であるが、塩素およびヨ素が好ましい。また、Xの炭素数が1~20の炭化水素基としては、直鎖および分岐鎖を有するアシル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基；ベンジル基などのアリール基；トリメチルシリル基などが挙げられる。Xとして好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、炭素数が1~20の炭化水素基である。

【0016】Lのルイス塩基性化合物としては、対電子を有し、金属に配位できるルイス塩基性の公知の無機および有機の化合物がいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミン化合物、ホスフィン化合物、シリルオキシ化合物などが挙げられる。Qの周期律表第3族および第13族元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなどが挙げられるが、アルミニウムが好ましい。

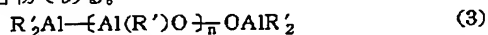
【0017】上記の各成分から構成される一般式(1)および(2)で示される希土類金属化合物のメタロセン型錯体(A)の具体例を以下に示す。一般式(1)で示されるものとしては、例えば、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、メチルビスペンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、クロロ又はヨードビスペンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム

などが挙げられる。一般式 (2) で示されるものとしては、例えば、ジメチルアルミニウム ( $\mu$ -ジメチル) ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) サマリウムなどが挙げられる。このような希土類金属化合物のメタロセン型錯体は、公知の方法、例えば、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウムは、J. Am. Chem. Soc., 107, 941~946 (1985) などに記載の方法により合成することができる。

【0018】本発明の共役ジエン重合触媒の他の成分は、周期律表第 1~3 族および第 11~13 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の有機金属化合物

(B) である。好ましいものとしては、例えば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物または有機ホウ素化合物が挙げられる。具体的には、例えば、メチルリチウム、ブチルリチウム、ネオペンチルリチウム、ベンジルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのアルキル金属化合物；エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機金属ハロゲン化合物；ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドなどの水素化有機金属化合物などが挙げられる。これらは、単独または 2 種以上を組合せて使用することができる。特に好ましいのは有機アルミニウム化合物である。

【0019】他の成分はアルミノキサン (C-1) 又は有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) である。アルミノキサン (C-1) は、有機アルミニウム化合物と水などの縮合剤とを反応させて得られる下記の一般式 (3) 又は (4) で表される鎖状または環状の化合物である。



上記式中の  $R'$  は、メチル基、エチル基などの炭素数が 1~10 のアルキル基であり、ハロゲン原子および/またはアルコキシ基で置換されたものでもよい。 $n$  は重合度であり、 $n$  は 2~10.0 程度であり、好ましくは 5 以上、さらに好ましくは 10 以上である。 $R'$  としてはメチル基が好ましい。

【0020】アルミノキサンの原料である有機アルミニ

ウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの炭素数が 1~10 程度のトリアルキルアルミニウムなどが挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して使用することができる。特に好ましいのはトリメチルアルミニウムまたはこれとトリブチルアルミニウムとの混合物である。このようなアルミノキサンは、東ソー・アクトン社製品が「MMAO」として市販されており、入手可能である。

【0021】有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) は、その構造は未だ特定されていないが、有機アルミニウム化合物の可溶性溶剤中で、有機アルミニウム化合物 1 モル当たり水を 0.01~2 モル程度、好ましくは 0.2~0.7 モル反応させることによって得られるものである。有機アルミニウム化合物としては、前述と同様のものが挙げられる。

【0022】次に、以上説明した重合触媒を構成する各成分を用いた本発明の共役ジエン重合触媒の調製方法について説明する。高シスー 1, 4 結合含有量を維持し、かつ分子量が加工が容易な範囲に制御された共役ジエン系重合体が得られるためには、重合触媒を調製する際の成分の添加順序が重要である。まず、(1) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体 (A) と周期律表第 1~3 族元素および第 11~13 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の有機金属化合物 (B) とを不活性溶剤中で混合し、次いで、(2) 得られた混合物とアルミノキサン化合物 (C-1) および/または有機アルミニウム化合物と水との反応生成物 (C-2) とを混合することが必要である。

【0023】このような順序で各成分を混合して調製された本発明の重合触媒は、高重合活性を有し、少ない使用量で済むことから、凝固、乾燥工程を経て製造された共役ジエン系重合体中の触媒残渣量を低減することができる。尚、上記の成分 (C-2) は、予め上記成分を反応させて形成した反応生成物を用いても、また段階

(1) で得られた混合物中で両成分を反応させて反応生成物を形成させてもよい。上記の段階 (1) 及び (2) における混合は、例えば、0~80℃の温度で行われ、各段階での混合後、例えば、上記温度で 0.1~24 時間程度熟成させる。この混合温度、熟成温度や時間は目安であって、上記に限定されるものではない。

【0024】本発明の重合触媒における、各成分 (A) ~ (C-2) の使用割合は、重合する共役ジエンの種類、目的とする分子量などによって適宜選択することができるが、好ましい使用割合は以下のとおりである。成分 (A) 対成分 (B) の使用割合は、各成分の金属のモル比 [成分 (B) の金属/希土類金属] が 1~50 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 10~30 の範囲である。また、成分 (A) と (C-1) および/または成分 (C-2) の使用割合は、各成分の金属のモル比 [成分

(C-1) および/または (C-2) の金属/〔成分 (A) の金属〕が 10~1000 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 40~200 の範囲である。

【0025】本発明の重合触媒で重合可能な共役ジエンとしては、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは単独または 2 種以上を組み合わせ使用することができる。特に好ましいのは 1, 3-ブタジエンである。

【0026】共役ジエンの重合は、溶剤の不存在下に行うこともできるが、溶剤中で行うのが一般的である。溶剤としては、触媒の重合活性に影響を与えず、共役ジエン、触媒および生成重合体を溶解する溶剤が好ましいが、特に限定されない。溶剤としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテンなどの不飽和モノオレフィン類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶剤は単独または 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0027】共役ジエンの重合方法は、チーグラー (Ziegler) 型触媒を用いた従来の共役ジエンの重合方法と同様であり、回分式や連続式重合により共役ジエン系重合体を得ることができる。重合温度は、使用する溶剤によって異なるが、通常 -30~60℃ の範囲である。触媒量は共役ジエン系重合体の分子量が所定の分子量となるように決定される。重合終了後、重合系に水やアルコールなどの重合触媒を失活させる物質 (重合停止剤) を添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を、例えば、水蒸気などと接触させて重合体をクラムとして凝固させ、クラムを水やアルコールなどで洗浄して触媒残渣を除去し、次いで、クラムは押出乾燥機や熱風乾燥機などの従来から実施されている乾燥方法によって乾燥される。

【0028】本発明の重合触媒を用いて得られる共役ジエン系重合体は、シス-1, 4 結合含有量が 90 モル% 以上、好ましくは 95 モル% 以上、特に好ましくは 98 モル% 以上の重合体であり、触媒組成の調節によって数平均分子量 (Mn) (GPC で測定。標準ポリスチレン換算。) が 5 万~30 万、分子量分布 (Mw/Mn)

(Mw は GPC で測定した重量平均分子量である。) が 1.8~3 のものが容易に得られる。特に、高シス-1, 4-結合含有量で、数平均分子量が 27 万未満のものは、加工し易く、ゴム架橋物の機械的強度及び低発熱性などの点で優れている。本発明の重合触媒を用いて得られる共役ジエン系重合体は、タイヤ、防振ゴム、ホースなどのゴム製品の原料ゴムや耐衝撃性ポリスチレン用の耐衝撃性改良剤などとして種々の用途で使用できる。

【0029】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、分子量は GPC で測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した数平均分子量 (Mn) である。シス-1, 4 結合量は  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  で測定した。

#### 【0030】実施例 1

乾燥、脱気した耐圧ガラスアンプルにビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム [(PMCP)<sub>2</sub>Sm (THF)<sub>2</sub>] (ここで PMCP はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を、THF はテトラヒドロフラン配位子を示す。) 0.0167 mmol を仕込み、脱水処理したトルエン 5 ml に溶解させた。次いで、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) の 1.0 mol/l のトルエン溶液 0.167 ml を仕込み、25℃で 5 分間熟成させ、さらに MMAO-S (東ソー・アクゾー社製：アルミニウム金属含有量 5.6 重量%) ヘキサン溶液を、アルミニウム金属モル量で 3.34 mmol に相当する量を仕込み、25℃で 5 分間熟成させて重合触媒溶液を調製した。

【0031】別の乾燥、脱気した耐圧ガラスアンプルに、脱水乾燥したトルエン 52.3 ml と 1, 3-ブタジエン 5.0 g を仕込み、さらに上記の重合触媒溶液を仕込んだ後、30℃で 1 時間重合させ、これに、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの 2 重量% メタノール溶液 0.5 ml を添加して重合反応を停止させた。得られた重合体溶液を、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの 2 重量% メタノール溶液 500 ml に注いで重合体を沈殿させた。分離した重合体をメタノールで十分に洗浄した後、40℃で 4 時間真空乾燥した。触媒組成、重合体収率、数平均分子量、分子量分布 (Mw/Mn) およびシス 1, 4-結合量 (モル%) を表 1 に示す。

#### 【0032】実施例 2

サマリウム金属 (Sm) に対する MMAO-S 中のアルミニウム金属の比率を表 1 に示すモル比に変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0033】実施例 3

1, 3-ブタジエンと共に仕込む脱水乾燥したトルエンの量を 52.3 ml から 22.9 ml に代えた以外は実施例 2 と同様にして重合を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0034】実施例 4~6

(PMCP)<sub>2</sub>Sm (THF)<sub>2</sub> と混合熟成させる TIBA の量を表 1 に示すモル比に代える以外は実施例 3 と同様にして重合を実施した。結果を表 1 に示す。

#### 【0035】比較例 1

乾燥、脱気した耐圧ガラスアンプルに (PMCP)<sub>2</sub>Sm (THF)<sub>2</sub> 0.0167 mmol を仕込み、脱水処理したトルエン 5 ml に溶解させた。次いで、MMAO-S (東ソー・アクゾー社製：アルミニウム金属含有量

5.6重量%)ヘキサン溶液を、アルミニウム金属モル量で3.34mmolとなる量仕込み、25℃で5分間熟成させて重合触媒溶液を調製した。この重合触媒溶液を使用する以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0036】比較例2、3

サマリウム金属に対するMMAO-S中のアルミニウム金属のモル比を表1に示すように変更し、これ以外は比較例1と同様にして重合を実施した。結果を表1に示す。

【0037】比較例4

表 1

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
1,3-BD /Sm (g/mmol)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	200
TibalのAl /Sm (モル比)	10	10	10	20	30	40	—	—	—	—
MMAO-S のAl/Sm (モル比)	200	100	100	100	100	100	200	400	100	200
重合体収率 (重量%)	92	91	92	86	82	78	86	92	25	99
数平均分子 量 (×10000)	25.6	24.5	26.1	16.2	10.4	9.4	42	27.7	78.6	30.2
分子量分布 (Mw/Mn)	1.95	1.89	1.83	1.97	1.93	1.83	1.85	2.04	2.01	1.86
シス1,4- 結合含量 (モル%)	98.9	98.7	98.3	98.2	98.4	98.0	98.8	98.7	98.6	98.4

(注) 1,3BD: 1,3-ブタジエン

【0039】表1から以下のことがわかる。比較例1に対して、Sm金属に対するMMAO-SのAlのモル比を増加させたり、重合触媒に対する仕込み1,3-ブタジエンの比率を減少させると、シス1,4-結合量を低下させずに、ある程度数平均分子量を低下させることができる。しかしながら、得られる重合体に対して、使用するMMAO-Sの量が増加する不具合が生じる。

【0040】一方、実施例1では、予め、Sm金属化合物とTibalとを混合して熟成させることでシス1,4-結合量を低下させずに数平均分子量を低下させることことができる。また、実施例2では、使用してい

\*乾燥、脱気した耐圧ガラスアンプルに(PMCp)<sub>2</sub>Sm(THF)<sub>2</sub>を0.025mmol仕込み、脱水処理したトルエン5mlに溶解させた。次いで、MMAO-S(東ソー・アクゾー社製:アルミニウム金属含有量5.6重量%)ヘキサン溶液を、アルミニウム金属モル量で5.0mmolに相当する量仕込み、25℃で5分間熟成させて重合触媒溶液を調製した。この重合触媒溶液を使用する以外は、比較例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

10 【0038】

\*

るMMAO-Sの量を減らしたにも関わらず、シス1,4-結合量が低下することなく、数平均分子量が低下した重合体が良好な収率で得られている。また、実施例3~6では、Sm金属と予め混合するTibalの量を変量することで得られる重合体の数平均分子量を調整することができる。

【0041】

【発明の効果】以上の本発明によれば、高重合活性を有し、高シス1,4-結合含有量を維持したまま、共役ジエン系重合体の分子量を適度に調整することができる共役ジエン用重合触媒が提供される。

## フロントページの続き

- (72) 発明者 渋谷 智啓  
神奈川県川崎市川崎区夜光 1-2-1 日  
本ゼオン株式会社総合開発センター内
- (72) 発明者 会田 昭二郎  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所  
内
- (72) 発明者 侯 召民  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所  
内
- (72) 発明者 若槻 康雄  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所  
内

F ターム (参考) 4J015 DA02 DA03 DA04 DA05 DA37  
4J028 AA01A AB00A AC49A BA01A  
BA01B BB00A BB01A BB01B  
BC01A BC05A BC06A BC09A  
BC15A BC15B BC16A BC17A  
BC19A BC25B BC27A EB12  
EB13 EB14 FA02 GA01 GA06  
GA11 GB01  
4J128 AA01 AB00 AC49 BA01A  
BA01B BB00A BB01A BB01B  
BC01A BC05A BC06A BC09A  
BC15A BC15B BC16A BC17A  
BC19A BC25B BC27A EB12  
EB13 EB14 FA02 GA01 GA06  
GA11 GB01